


PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : <p style="text-align: center;">C08F 297/04</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/12240 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. März 1998 (26.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04905 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1997 (09.09.97) (30) Prioritätsdaten: 196 38 254.8 19. September 1996 (19.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Strasse 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). NIESSNER, Norbert [DE/DE]; Buhl'scher Hof 10, D-67159 Friedelsheim (DE). NAEGELE, Paul [DE/DE]; Zanderstrasse 43, D-67166 Otterstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMERS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE ELASTOMERE

(57) Abstract

Thermoplastic elastomer moulding compounds based on a rubber elastic block copolymer are obtained by hydrogenating a styrene-butadiene block copolymer composed of at least one block A that forms a hard phase and contains polymerised styrene units and of at least one elastomer block (B/S) that forms a soft phase and contains polymerised styrene and butadiene units. The glass transition temperature T_g of block A of the styrene-butadiene block copolymer lies above 25 °C and that of its block (B/S) lies below 25 °C. The phase volume ratio between blocks A and B/S is selected so that the proportion of hard phase in the total block copolymer equals 1 to 40 vol % and the weight percentage of diene is lower than 50 wt %.

(57) Zusammenfassung

Thermoplastische elastomere Formmasse auf der Grundlage eines kautschukelastischen Blockcopolymerisats, die durch Hydrierung eines Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats aus mindestens einem, einpolymerisierte Einheiten des Styrols aufweisenden, eine Hartphase bildenden Block A und mindestens einem, einpolymerisierte Einheiten sowohl des Styrols wie des Butadiens aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Block (B/S) erhalten worden ist, wobei die Glastemperatur T_g des Blocks A des Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats über 25 °C und die seines Blocks (B/S) unter 25 °C lag und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block A zu Block B/S so gewählt worden war, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Volumen-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% betrug.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Thermoplastische Elastomere

Beschreibung

5 Blockcopolymere von Vinylaromaten (z.B. Styrol) und Dienen (z.B. Butadien) sind Copolymere aus mehreren aneinandergereihten oder sonstwie verknüpften Polymermolekül-Bereichen (sog. Blöcken), die in sich mehr oder weniger einheitlich aufgebaut sind. Sie können
10 je nach Struktur und Gehalt an Dienmonomeren - bei einer bestimmten Temperatur - insgesamt entweder elastomere, kautschuk-elastische oder steife, nicht-kautschukelastische Eigenschaften haben, d.h. sie verhalten sich nach außen hin insgesamt entweder ähnlich wie ein Polydien und haben z.B. als sog. SB-Rubber
15 (Styrol-Butadien-Kautschuke) Bedeutung, oder wie transparente, schlagzähe Styrolpolymere. Es ist üblich, in Anlehnung an die Bezeichnungen beim schlagzäh modifizierten Polystyrol diejenigen Molekülteile, die das kautschukelastische Verhalten bestimmen, als Weichphase und die starren Molekülteile (den mehr oder minder
20 reinen Polystyrolanteil) als Hartphase zu bezeichnen.

SB-Rubber müssen wie gewöhnliche Dienpolymere zum Gebrauch vulkanisiert werden, was ihre Verwendung stark einschränkt und die Verarbeitung verteuert. Ein Nachteil ist auch die geringe Alterungs- und Temperaturbeständigkeit, der zwar durch Hydrierung beseitigt werden kann, jedoch ebenfalls eine Verteuerung bedeutet.
25

Hydrierte Styrol-Butadien-Styrol- und Styrol-Isopren-Styrol-Dreiblockcopolymerisate mit einem Diengehalt von ca. 70% sind derzeit
30 auch im Handel erhältlich (z.B. Kraton® G der Fa. Shell Inc. und Septon® der Fa. Kuraray). Dies sind ausgesprochen thixotrope Produkte, die bei kleinen Scherraten eine hohe Schmelzeviskosität aufweisen und sich daher ohne Hilfsmittel nur schwer im Spritzguß, durch Tiefziehen oder Kalandrieren verarbeiten lassen. Das
35 übliche Hilfsmittel - Weißöl - verschlechtert aber die mechanischen Eigenschaften der Formteile und führt zu einer hohen Global-Migrationsrate, die die Verwendung der Formteile z.B. auf dem Lebensmittel- und Spielzeugsektor ausschließt.

40 Die Erfindung betrifft normalerweise transparente, rein thermoplastisch verarbeitbare hydrierte Styrol-Butadien-Blockcopolymere (Styrol und Butadien stellvertretend auch für deren technische Äquivalente) mit elastomerem Verhalten und besonderen mechanischen und verbesserten thermischen Eigenschaften, die durch an-
45 ionische Polymerisation erhalten werden.

Die zu sog. lebenden Polymeren (living polymers) führende anionische Polymerisation, bei der das Wachstum eines Kettenmoleküls an einem Kettenende stattfindet, das mangels spontaner Kettenabbruch- oder -übertragungsreaktion theoretisch beliebig lange lebt (polymerisationsfähig bleibt) und die Umsetzung des lebenden Polymeren mit ein- oder multifunktionellen Reaktionspartnern bietet bekanntlich eine vielseitig verwendbare Möglichkeit zum Aufbau von Blockcopolymeren, wobei allerdings die Auswahl an Monomeren beschränkt ist; in der Praxis haben nur Blockcopolymere von vinylaromatischen Verbindungen, also Styrol und seinen technischen Äquivalenten einerseits und Dienen, im wesentlichen Butadien oder Isopren andererseits Bedeutung erlangt. Blockcopolymere erhält man dadurch, daß man jeweils bis zur Erschöpfung des Monomerenvorrats polymerisiert und dann das Monomere wechselt. Dieser Vorgang ist mehrfach wiederholbar.

Lineare Blockcopolymere werden z.B. in den US-PSen 3 507 934 und 4 122 134 beschrieben. Sternförmige Blockcopolymere sind z.B. aus den US-PSen 4 086 298; 4 167 545 und 3 639 517 bekannt.

Das Eigenschaftsprofil dieser Blockcopolymeren wird wesentlich durch das einpolymerisierte Dienmonomere, d.h. Länge, Anordnung und Mengenverhältnis von Polydien- und Polystyrol-Blöcken bestimmt. Darüberhinaus spielt die Art und Weise des Übergangs zwischen unterschiedlichen Blöcken eine wichtige Rolle: Man kennt sog. scharfe und verschmierte (tapered) Übergänge, je nachdem, ob der Monomerenwechsel abrupt oder allmählich stattfindet. Bei verschmiertem Übergang tritt eine mehr oder weniger statistische Verteilung von Polydien- und Polystyrol-Sequenzlängen innerhalb eines bestimmten Kettensegments auf.

Blockcopolymere mit scharf getrennten Blöcken sind bei identischem Molekulargewicht und Dienanteil weniger zahlreich als solche mit verschmiertem Blockübergang. Will man zu zäheren Blockcopolymeren gelangen, wird man folglich Blockübergänge mit statistischer Sequenzlängenverteilung von Dien- und Styrolsegmenten im Übergangsbereich bevorzugen (vgl. US-PS 4 122 134 und EP-A-0 316 671).

Die Erzielung verschmierter Blockübergänge durch gesteuerten Wechsel der Monomerenzugabe ist nun technisch aufwendig und führt zu einer längeren Reaktionsdauer bzw. geringerer Raum-Zeit-Ausbeute, was die Herstellungskosten erhöht. Im Grenzfall, der kontinuierlich gesteuerten Zugabe (vgl. US-PSen 4 346 198 und 4 248 984) nimmt die Umsetzungsdauer wegen der ungünstigen Lage der Copolymerisationsparameter von Vinylaromaten und Dienen extrem zu und man gewinnt nur Polymere mit inhomogener Verteilung

der Butadien- und Vinylaromaten-Einheiten im Bereich des Block-
übergangs, was sich wie eine Vermehrung der Zahl der Übergänge
auswirkt. Deutlich wird dies durch eine niedrige Glasatemperatur
(T_g unterhalb von -50°C , vgl. US-PS 4 346 198, Beispiel 1) und
5 schlechte Verarbeitungseigenschaften.

Bei der morphologischen Untersuchung von Blockcopolymeren zeigt
sich nun, daß bei verschmiertem Blockübergang die Sequenzlänge
der reinen Dienphase gegenüber der Polystyrolphase und somit das
10 Volumenverhältnis zugunsten der Dienphase verschoben ist.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, durch Schaffung
einer geeigneten molekularen Struktur zu alterungs- und
witterungsbeständigen elastomeren, also sich kautschukelastisch
15 verhaltenden Blockcopolymeren von Vinylaromaten und Dienen, ins-
besondere Styrol zu gelangen, die großtechnisch einfach herstell-
bar sind, eine möglichst hohe Zähigkeit besitzen und ohne
Verwendung von Hilfsmitteln wie Thermoplaste auf Extrudern und
Spritzgußmaschinen einfach zu verarbeiten sind.

20 Erfindungsgemäß wird dies, allgemein ausgedrückt, dadurch
möglich, daß man ein Styrol-Butadien-Blockcopolymerisat hydriert,
das aufgebaut ist aus Blöcken, die eine Hartphase (Blocktyp S)
aus Styrol-Einheiten und solchen, die eine Weichphase (Blocktyp
25 (B/S)) aus Butadien- und Styrol-Einheiten mit statistischer Ver-
teilung der Butadien- und Styrol-Einheiten bilden. Der Aufbau
kann dabei entlang der Kette im statistischen Mittel homogen oder
inhomogen sein. Styrol und Butadien stehen dabei, wie schon be-
merkt, auch für deren jeweilige technische Äquivalente (Alkyl-,
30 insbesondere Methyl-Styrole sowie Diphenylethylen bzw. Isopren
und Dimethylbutadien).

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist ein kautschukelastisches
Blockcopolymerisat, das durch Hydrierung eines Styrol-Butadien-
35 Blockcopolymerisats erhalten worden ist, das aus mindestens zwei,
einpolymerisierte Einheiten des Styrols aufweisenden, eine Hart-
phase bildenden Blöcken S und mindestens einem einpolymerisierte
Einheiten sowohl des Styrols wie des Butadiens aufweisenden
elastomeren, eine Weichphase bildenden Block (B/S) besteht mit
40 der Maßgabe, daß die Kettenenden eines Blockcopolymeren im we-
sentlichen jeweils von einem Block S gebildet werden, wobei die
Glasatemperatur T_g des Blocks S über 25°C und die des unhydrierten
Blocks (B/S) unter 25°C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis der
Blöcke S zu den Blöcken B/S so gewählt worden ist, daß der Anteil
45 der Hartphase (Blöcke S) am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40

Volumen-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt.

- Man erhält ein erfindungsgemäß witterungs- und alterungsbeständiges, hoch fließfähiges kautschukelastisches Blockcopolymerisat dadurch, daß im Rahmen der vorstehenden Parameter die Weichphase (B/S) aus einem statistischen Copolymerisat von Styrol (der vinylaromatischen Verbindung) mit Butadien (dem Dien) gebildet wird; statistische Copolymerisate von Vinylaromaten und Dienen erhält man durch Polymerisation entweder nach einem Vorschlag in der deutschen Patentanmeldung P 44 20 952.5 durch Zusatz von polaren, koordinierenden Lösungsmitteln oder in Gegenwart eines in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Kaliumsalzes. Die statistische Copolymerisation von Styrol und Butadien gelingt z.B. nach S.D.Smith et al., A. Ashraf et al. (Polymer Preprints 34(2), 672 (1993) und 35(2), 466 (1994) dadurch, daß Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat oder Kalium-3-ethyl-3-pentanolat als Kaliumsalz verwendet werden.
- Der Unterschied der beiden Methoden besteht darin, daß das Verhältnis der 1,2- zu 1,4-Verknüpfungen des Diens in Gegenwart einer geeigneten Konzentration des Kaliumsalzes (Lithium-Kalium-Verhältnis größer als 25:1) in einem nicht-polaren Lösungsmittel unter 11 % bleibt, bezogen auf die Summe von 1,2-Vinyl- und 1,4-cis- und trans-Mikrostruktur, während in Gegenwart eines polaren Cosolvens dieser Anteil höher liegt. Bei mit Butyllithium initiiert Polymerisation in Cyclohexan soll das Molverhältnis von Lithium zu Kalium bei etwa 10 zu 1 bis 40 zu 1, bei besonders geringem Anteil an 1,2-Verknüpfungen etwa 25 zu 1 bis 40 zu 1 liegen. Soll entlang des Butadien/Styrol-Blocks mit ansonsten statistischer Verteilung von Butadien und Styrol ein Zusammensetzungsgradient erreicht werden, so soll ein Li/K-Verhältnis oberhalb von etwa 40 zu 1 gewählt werden, wenn der Gradient sich von Butadien nach Styrol ändern soll; bei einem Gradienten von Styrol nach Butadien soll umgekehrt ein Li/K-Verhältnis unter 10 zu 1 gewählt werden.

Ein für die erfindungsgemäße Hydrierung geeignetes Ausgangsmaterial (Styrol-Butadien-Blockcopolymerisat) kann z.B. durch eine der nachstehenden allgemeinen Formeln 1 bis 11 dargestellt werden:

- (1) $(S-(B/S))_{n+1};$
- (2) $(S-(B/S))_{n-S};$
- 45 (3) $(B/S)-(S-(B/S))_n;$
- (4) $X-[(S-(B/S))_n]_{m+1};$
- (5) $X-[(B/S-S)_n]_{m+1};$

5

- (6) $X - [(S - (B/S))_n - S]_{m+1};$
 (7) $X - [((B/S) - S)_n - (B/S)]_{m+1};$
 (8) $Y - [(S - (B/S))_n]_{m+1};$
 (9) $Y - [((B/S) - S)_n]_{m+1};$
 5 (10) $Y - [(S - (B/S))_n - S]_{m+1};$
 (11) $Y - [((B/S) - S)_n - (B/S)]_{m+1};$

wobei S für den vinylaromatischen (Styrol-)Block und (B/S) für die Weichphase, also den statistisch aus Butadien- und Styrol-Einheiten aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionalen Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.

Bevorzugt ist ein Blockcopolymerisat einer der allgemeinen
 15 Formeln

$S - (B/S) - S$ (entsprechend der Formel (2) mit $n = 1$);
 $X - [(B/S) - S]_2$ (entsprechend der Formel (5) mit $m = n = 1$); sowie
 $Y - [(B/S) - S]_2$ (entsprechend der Formel (9) mit $m = n = 1$).

20

Bevorzugt ist ein Blockcopolymerisat, dessen Weichphase (B/S) unterteilt ist in Blöcke

- (12) $(B/S)_a - (B/S)_b;$
 25 (13) $(B/S)_a - (B/S)_b - (B/S)_c;$
 (14) $(B/S)_a - (B/S)_b - (B/S)_c;$

wobei, a, b, c... jeweils verschieden zusammengesetzte Blöcke bedeutet, d.h. deren Styrol/Butadien-Verhältnis unterschiedlich
 30 sein oder sich innerhalb eines Blocks ändern, insbesondere zunehmen kann, d.h. für drei unterschiedliche Teilblöcke $(B/S)_a$, $(B/S)_b$ und $(B/S)_c$ würde z.B. gelten: $(S:B)_a < (S:B)_b < (S:B)_c$.

Besonders bevorzugt ist ein Styrol-Butadien-Blockcopolymerisat,
 35 dessen Weichphase in zwei oder mehr gleiche Blöcke $(B/S)_{a1}$, $(B/S)_{a2}$, $(B/S)_{a3}$... unterteilt ist.

Ein Blockcopolymerisat, das mehrere Blöcke (B/S) und/oder S mit unterschiedlicher Molmasse je Molekül aufweist, ist ebenfalls
 40 bevorzugt.

Die vorstehend beschriebenen Blockcopolymerisate werden erfindungsgemäß hydriert, d.h. die vom Einbau des Diens herrührenden olefinischen Doppelbindungen werden entfernt, sodaß im wesentlichen ein Ethen-Buten-Styrol-Copolymerisat gebildet wird,
 45 wobei das Ethen-Buten-Verhältnis in leicht einsehbarer Weise durch das Verhältnis vorhandener 1,2- zu 1,4-Mikrostrukturen be-

stimmt wird. Polymerisate mit einem hohen Ethen-Buten-Verhältnis, wie sie z.B. durch Polymerisation in Gegenwart von Kaliumsalzen entstehen, haben einen kristallinen Anteil, zugeordnet den Polymersegmenten, die einem Polyethylen entsprechen. Diese Polymerisate sind steifer als die mittels polaren Cosolventien erhältlichen mit gleichem Blockaufbau, aber niedrigerem Ethen-Buten-Verhältnis.

Man kann für experimentelle Zwecke mit einem in situ hergestellten Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von z.B. 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 20 bar bei etwa 100 bis 200°C hydrieren. Typischerweise werden hierfür Nickeloktanoat oder Nickelacetylacetonat in Toluol mit Aluminiumalkyl zu kolloidalem Nickel reduziert. Man gibt die Nickelsuspension zum gelösten Polymerisat, das deaktiviert sein kann, aber nicht muß. Die Umsetzung nimmt im Laborversuch je nach Temperatur z.B. 10 bis 20 Stunden in Anspruch; man kann das Fortschreiten z.B. jodometrisch an einer Probe verfolgen und die gefundenen Werte später für den technischen Betrieb benutzen.

Um ein z.B. im Lebensmittelbereich verwendbares Produkt zu erhalten, empfiehlt sich die Hydrierung an einem trägergebundenen, besonders bevorzugt kontinuierlich an einem fest in einem Turm angeordneten Katalysator.

Die erhaltenen erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomeren eignen sich hervorragend zur Herstellung von kautschukelastischen Formteilen mit den üblichen Methoden der Thermoplastverarbeitung, z.B. zu Folien, Schaum, Thermoformlingen, Spritzgußformlingen oder Profilextrudat.

Bevorzugt als vinylaromatische Verbindung im Sinne der Erfindung ist Styrol und ferner α -Methylstyrol und Vinyltoluol sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte Diene sind Butadien und Isopren, ferner Piperylen, 1-Phenylbutadien sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und Styrol. Alle in dieser Beschreibung verwendeten und insbesondere die nachstehenden Gewichts- und Volumenangaben beziehen sich auf die Kombination von Butadien und Styrol; bei Verwendung der technischen Äquivalente von Styrol und Butadien ("Styrolmonomer" und "Dienmonomer") sind die Angaben entsprechend umzurechnen.

Der (B/S)-Block wird aus 75 bis 30 Gew.-% Styrolmonomer und 25 bis 70 Gew.-% Dienmonomer aufgebaut. Besonders bevorzugt hat ein Weichblock einen Dienanteil zwischen 35 und 70 % und einen Styrolanteil zwischen 65 und 30 %.

5

Der Gewichtsanteil des Diens im gesamten Blockcopolymer liegt im Falle der Monomerkombination Styrol/Butadien bei 15 bis 65 Gew.-%, derjenige des Styrolmonomeren entsprechend bei 85 bis 35 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Butadien-Styrol-Blockcopolymere mit einer Monomierzusammensetzung aus 25 bis 60 Gew.-% Butadien und 75 bis 40 Gew.-% Styrolmonomeren.

Die Blockpolymeren werden durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel hergestellt, wobei die Initiierung mittels metallorganischer Verbindungen erfolgt. Bevorzugt sind Verbindungen der Alkalimetalle, besonders des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Methyllithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sek-Butyllithium und tert-Butyllithium. Die metallorganische Verbindung wird als Lösung in einem chemisch indifferenten (inerten) Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren, liegt aber in der Regel im Bereich von 0.002 bis 5 Mol-%, wenn man sie auf die Monomeren bezieht. Als Lösungsmittel werden bevorzugt (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

Erfindungsgemäß werden die statistischen, gleichzeitig Styrolmonomer und Butadien enthaltenden Blöcke der Blockcopolymeren unter Zusatz eines im Reaktionsgemisch löslichen Kaliumsalzes, insbesondere eines Kaliumalkoholates hergestellt. Es genügt schon eine kleine Menge Kaliumionen, im allgemeinen 2 bis 10 mol%, bezogen auf die Lithiummenge, um den erfindungsgemäßen statistischen Einbau von Styrol und Butadien zu bewirken.

Als Alkoholate eignen sich vor allem die Kaliumsalze von tertiären Alkoholen mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen. Typische Alkohole sind z.B. 3-Ethyl-3-pentanol und 2,3-Dimethyl-3-pentanol. Als besonders geeignet erwies sich Tetrahydrolinalool (= 3,7-Dimethyl-3-oktanol). Geeignet sind neben Kaliumalkoholaten auch andere Kaliumsalze, die sich gegenüber Metallalkylen inert verhalten. Zu nennen sind Kaliumsalze von Dialkylamiden, alkylierten Diarylamiden, Alkylthiolaten und alkylierten Arylthiolaten.

Wichtig ist der Zeitpunkt, zu dem das Kaliumsalz dem Reaktionsmedium zugegeben wird. Üblicherweise werden zumindest Teile des Lösungsmittels und das Monomer für den ersten Block im Reaktionsgefäß vorgelegt. Um zu vermeiden, daß das Kaliumsalz durch Spuren

an protischen Verunreinigungen zumindest teilweise zu KOH und Alkohol hydrolysiert wird, sollte zuerst das Lithiumorganyl zugeben und eingemischt werden, dann erst das Kaliumsalz. Ist der erste Block ein Homopolymerisat, empfiehlt es sich, das Kaliumsalz erst kurz vor der Polymerisation des statistischen Blocks hinzuzufügen, d.h. nach dem Wechsel des Monomerengemisches.

Das Kaliumalkoholat kann aus dem entsprechenden Alkohol leicht durch Rühren einer Lösung des Alkohols in Cyclohexan in Gegenwart von überschüssiger Kalium-Natrium-Legierung oder, bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Kalium (d.h. 64°C), in Gegenwart von reinem Kalium hergestellt werden. Bei 25°C ist die Wasserstoffentwicklung und damit die Umsetzung nach 24 Stunden beendet. Die Umsetzung kann aber bei 80°C (Kochen am Rückfluß) auf wenige Stunden verkürzt werden. Alternativ bietet sich an, den lösliche Kaliumsalze bildenden tertiären Alkohol mit einem geringen Überschuß eines Alkoholats wie Kaliummethylat, Kaliumethylat oder Kalium-tert.butylat in Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels wie Dekalin oder Ethylbenzol zu versetzen, den niedersiedenden Alkohol abzudestillieren und den Rückstand mit Cyclohexan aufzunehmen. Das überschüssige Spenderalkoholat kann dann abfiltriert werden.

Das Verhältnis der 1,2-Verknüpfungen zur Summe aus 1,2- und 1,4-Verknüpfungen des Diens, wie es sich bei anionischer Polymerisation von reinem Butadien bildet, wird durch Kaliumalkoholat (bei einem Li/K-Verhältnis über 30) maximal um 1 bis 2 % erhöht und liegt dann erfahrungsgemäß zwischen etwa 9 und 11 %.

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen etwa 0 und 130°C betragen. Bevorzugt wird der Temperaturbereich zwischen 30 und 100°C.

Für die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Styrol-Butadien/Styrol-Blockcopolymerisate ist der Volumenanteil der Weichphase im Festkörper von entscheidender Bedeutung. Erfindungsgemäß liegt der Volumenanteil der aus Butadien- und vinylaromatischen Sequenzen aufgebauten Weichphase bei 60 bis 95, bevorzugt bei 70 bis 90 und besonders bevorzugt bei 80 bis 90 Vol.-%. Die aus den vinylaromatischen Monomeren entstandenen Blöcke S bilden die Hartphase, deren Volumenanteil entsprechend 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Vol.-% ausmacht.

Es ist darauf hinzuweisen, daß zwischen den oben erwähnten Mengenverhältnissen von vinylaromatischer Verbindung und Dien, den vorstehend angegebenen Grenzwerten der Phasenvolumina und der

Zusammensetzung, die sich aus den erfindungsgemäßen Bereichen der Glasktemperatur ergibt, keine strenge Übereinstimmung besteht, da es sich um jeweils auf volle Zehnerstellen gerundete Zahlenwerte handelt. Dies könnte vielmehr nur zufällig der Fall sein.

5

Meßbar ist der Volumenanteil der beiden Phasen mittels kontrastierter Elektronenmikroskopie oder Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Anteil der vinylaromatischen Blöcke läßt sich nach Osmiumabbau des Polydienanteils durch Fällern und Auswiegen bestimmen. Das
10 künftige Phasenverhältnis eines Polymeren läßt sich auch aus den eingesetzten Monomermengen berechnen, wenn man jedesmal vollständig auspolymerisieren läßt. Dabei kann man von der Annahme ausgehen, daß die Dichte der Monomereinheiten für Styrolmonomere und Dienmonomere identisch ist.

15

Im Sinne der Erfindung eindeutig definiert wird das Blockcopolymere durch den Quotienten aus dem Volumenanteil in Prozent der aus den (B/S)-Blöcken gebildeten Weichphase und dem Anteil an Dieneinheiten in der Weichphase, der für die Kombination Styrol/
20 Butadien zwischen 25 und 70 Gew.-% liegt.

Durch die den statistischen Einbau der vinylaromatischen Verbindungen in den Weichblock des Blockcopolymeren und die Verwendung von Kaliumalkoholat während der Polymerisation wird
25 die Glasübergangstemperatur (T_g) beeinflußt. Sie liegt typischerweise zwischen -50 und +25°C, bevorzugt -50 bis +5°C. Da 1,2-Polybutadien eine um 70 bis 90°C höhere Glasübergangstemperatur als 1,4-Polybutadien hat, liegt bei den erfindungsgemäßen, in Gegenwart von Kalium erhaltenen statistischen Copolymeren die Glas-
30 übergangstemperatur durchschnittlich um 2 bis 5°C niedriger als bei den entsprechenden Lewis-Base-Produkten, die einen höheren Anteil an 1,2-Butadien-Verknüpfungen aufweisen.

Das Molekulargewicht des Blocks S liegt i.a. zwischen 1000 und
35 200 000, bevorzugt zwischen 3 000 und 80 000 [g/mol]. Innerhalb eines Moleküls können S-Blöcke unterschiedliche Molmasse haben.

Das Molekulargewicht des Blocks (B/S) liegt üblicherweise zwischen 2 000 bis 250 000 [g/mol], bevorzugt werden Werte zwischen
40 5 000 bis 150 000 [g/mol].

Auch ein Block (B/S) kann wie Block S innerhalb eines Copolymermoleküls unterschiedliche Molekulargewichtswerte einnehmen.

45 Das Kupplungszentrum X wird durch die Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kupplungssagens gebildet. Beispiel für derartige Verbindungen sind in

den US-PSen 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 zu finden. Bevorzugt werden z.B. epoxidierte Glyceride wie epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl eingesetzt; geeignet ist auch Divinylbenzol. Speziell für die Dimerisierung sind Dichlordialkylsilane, 5 Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat, Ethylacetat oder Ethylbenzoat geeignet.

Bevorzugte Polymerstrukturen sind $S-(B/S)-S$, $X-[(B/S)-S]_2$ und $Y-[(B/S)-S]_2$, wobei der statistische Block (B/S) selbst wieder in 10 Blöcke $(B_1/A_1)-(B_2/S_2)-(B_3/S_3)-\dots$ unterteilt sein kann. Bevorzugt besteht der statistische Block aus 2 bis 15, besonders bevorzugt aus 3 bis 10 Teilblöcken. Die Aufteilung des statistischen Blocks (B/S) in möglichst viele Teilblöcke bietet den entscheidenden Vorteil, daß auch bei einem Gradienten der Zusammensetzung inner- 15 halb eines Teilblocks, wie er sich in der anionischen Polymerisation unter praktischen Bedingungen nur schwer vermeiden läßt (s.u.), sich der (B/S)-Block insgesamt wie ein nahezu perfektes statistisches Polymer verhält. Es bietet sich deshalb an, weniger als die theoretische Menge an Kaliumalkoholat zuzusetzen. Ein 20 größerer oder ein kleinerer Anteil der Teilblöcke kann mit einem hohen Dienanteil ausgestattet werden. Dies bewirkt, daß das Polymer auch unterhalb der Glas temperatur der überwiegenden (B/S)-Blöcke eine Restzähigkeit behält und nicht vollständig versprödet.

25 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren besitzen ein dem Weich-PVC sehr ähnliches Eigenschaftsspektrum, können jedoch vollkommen frei von migrationsfähigen, niedermolekularen Weichmachern hergestellt werden. Sie sind unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen (180 bis 220°C) gegen Vernetzung stabil. Die hohe Stabilität 30 der erfindungsgemäßen Polymisaten gegen Vernetzung kann durch Rheographie der Schmelze eindeutig belegt werden. Die Versuchsanordnung entspricht derjenigen einer MVR-Messung. Bei konstanter Flußrate wird der Druckanstieg in Abhängigkeit von der Zeit auf- 35 gezeichnet. Die erfindungsgemäßen Polymeren zeigen selbst nach 20 min. bei 250°C keinen Druckanstieg und ergeben einen glatten Schmelzestrang.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zeichnen sich ferner durch 40 eine hohe Sauerstoffpermeation P_O und Wasserdampfpermeation P_W von über 2 000 [$\text{cm}^3 \cdot 100 \text{ mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$] bzw. über 10 [$\text{g} \cdot 100 \text{ mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$] aus, wobei P_O die Sauerstoffmenge in cm^3 bzw. P_W die Wasserstoff- 45 menge in Gramm angibt, die durch 1 m^2 Folie mit einer Normdicke von 100 mm je Tag (d) und je bar Partialdruckdifferenz hindurchtreten.

Eine hohe Rückstellkraft bei Deformation, so wie man sie bei thermoplastischen Elastomeren beobachtet, eine hohe Transparenz (über 90% bei 10 mm Schichtdicke), eine niedrige Verschweißtemperatur von weniger als 120°C und ein breiter Schweißbereich (über 5°C) bei einer moderaten Klebrigkeit machen die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zu einem geeigneten Ausgangsmaterial für die Herstellung von sogenannten Dehn- oder Stretchfolien, Infusionsschläuchen und anderen extrudierten, spritzgegossenen, thermogeformten oder blasgeformten Fertigteilen, für die hohe Transparenz und Zähigkeit verlangt werden, insbesondere für Anwendungen im Bereich der Medizintechnik.

Die Polymerisation wird mehrstufig durchgeführt und bei monofunktioneller Initiierung z.B. mit der Herstellung des Hartblocks S begonnen. Ein Teil der Monomeren wird im Reaktor vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe des Initiators gestartet. Um einen definierten, aus der Monomer- und Initiator dosierung berechenbaren Kettenaufbau zu erzielen, ist es empfehlenswert, den Prozeß bis zu einem hohen Umsatz (über 99%) zu führen, bevor die zweite Monomerzugabe erfolgt. Zwingend erforderlich ist dies jedoch nicht.

Die Abfolge der Monomerzugabe richtet sich nach dem gewählten Blockaufbau. Bei monofunktioneller Initiierung wird z.B. zuerst die vinylaromatische Verbindung entweder vorgelegt oder direkt zudosiert. Anschließend wird eine Cyclohexanlösung des Kaliumalkoholats zugegeben. Danach sollten Butadien und Styrol möglichst gleichzeitig zugegeben werden. Durch das Mengenverhältnis von Butadien zu vinylaromatischer Verbindung, die Konzentration des Kaliumsalzes sowie die Temperatur wird der statistische Aufbau und die Zusammensetzung des Blocks (B/S) bestimmt. Erfindungsgemäß nimmt das Butadien relativ zur Gesamtmasse einschließlich vinylaromatischer Verbindung einen Gewichtsanteil von 25% bis 70% ein. Anschließend kann Block S durch Zugabe des Vinylaromaten anpolymerisiert werden. Außerdem können die Polymerblöcke auch durch die Kopplungsreaktion miteinander verbunden werden. Im Falle der bifunktionellen Initiierung wird zuerst der (B/S)-Block aufgebaut, gefolgt vom S-Block.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Verfahren. Es empfiehlt sich, dabei in einem Rührkessel zu arbeiten und mit einem Alkohol wie Isopropanol die Carbanionen zu protonieren, vor der weiteren Aufarbeitung in üblicher Weise mit CO₂/Wasser schwach sauer zu stellen, das Polymer mit einem Oxidationsinhibitor und einem Radikalfänger (handelsübliche Produkte wie Trisnonylphenylphosphit (TNPP) oder α -Tocopherol (Vitamin E) bzw. unter dem Handelsnamen Irganox® 1076 oder Irganox 3052 der Ciba-Geigy, Basel

erhältliche Produkte) zu stabilisieren, das Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren zu entfernen, zu extrudieren und zu granulieren. Das Granulat kann wie andere Kautschuksorten mit einem handelsüblichen Antiblockmittel wie Acrawax®, Besquare® oder 5 Aerosil® gegen Verkleben geschützt werden.

Die Hydrierung der Blockcopolymeren kann nach den für Umsetzungen an Polymeren einerseits und für die Hydrierung olefinischer Doppelbindungen andererseits üblichen Regeln geschehen, die all- 10 gemein bekannt sind.

Zu Versuchszwecken wird eine Lösung des Hydrierkatalysators bequem wie folgt hergestellt: Zu einer 1%igen Lösung von Nickel-acetylacetonat in Toluol wird bei Zimmertemperatur eine 20 %ige 15 Lösung von Aluminiumtriisobutyl in Hexan gegeben, wobei das Gewichtsverhältnis von Nickelacetylacetonat zu Triisobutylaluminium im Bereich von 1:4 liegt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird die frische Katalysatorlösung zur Polymerlösung gegeben und mit Wasserstoff beaufschlagt. Pro kg 20 Polymer sind 1,5 g (0,15 Gew.%) Nickel-acetylacetonat ausreichend; wenn das Reaktionsgemisch besonders rein ist, genügen schon 0,15 g. Die erzielbare Hydriergeschwindigkeit hängt von Katalysatorkonzentration, Wasserstoffdruck und Reaktionstemperatur ab. Angestrebte Hydriergrade von über 95 % werden bei 15 bar 25 Wasserstoffpartialdruck und Temperaturen zwischen 180 und 200°C schon nach 30 bis 120 Minuten erreicht. Bei Temperaturen um 120°C dauert die Hydrierung 8 bis 16 Stunden. Voraussetzung für eine gute Raum-Zeit-Ausbeute ist eine gute Einmischung des Wasserstoffgases. Hierfür wird ein wirksamer Rührer mit guter vertikaler 30 Durchmischung benötigt, der außerdem Oberfläche schafft, damit das Gas in Lösung gehen kann. Sehr geeignet sind hierfür sogenannte Begasungsrührer. Nach Beendigung der Hydrierung kann das kolloidal verteilte Nickel, welches die Polymerlösung schwarz färbt, unter Entfärbung mit einer Wasserstoffperoxid-Essigsäure- 35 Mischung aufoxidiert werden.

Die Hydrierung kann - insbesondere im technischen Maßstab - selbstverständlich auch mit anderen homogenen und heterogenen Hydrierkatalysatoren durchgeführt werden. Besonders interessant 40 ist die Hydrierung am Festbettkatalysator, weil eine Verunreinigung des Polymeren durch Katalysatorrückstände vermieden wird.

Es empfiehlt sich, das hydrierte Polymere mit einem Oxidationsinhibitor und einem Radikalfänger (handelsübliche Produkte wie 45 Trisnonylphenylphosphit (TNPP) oder α -Tocopherol (Vitamin E), z.B. unter der Handelsbezeichnung Irganox® 1076 oder Irganox 3052 erhältliche Produkte) und ggf. einem UV-Stabilisator zu stabili-

sieren, das Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren zu entfernen, zu extrudieren und zu granulieren. Das Granulat kann wie andere Kautschuksorten mit einem Antiblockmittel, z.B. einem Handelsprodukt wie Acrawax[®], Besquare[®] oder Aerosil[®] gegen Verkleben geschützt werden. Insgesamt genügen sehr viel kleinere Mengen an Additiv im Vergleich zu den unhydrierten Produkten, da die intrinsische Stabilität durch die Hydrierung zunimmt und die Verklebeneigung abnimmt.

10 Beispiele

A) Herstellung der Block-Copolymeren

Die benötigten Block-Copolymeren wurden jeweils in einem simultan
15 heiz- und kühlbaren 50 l-Edelstahlautoklaven, der mit einem Kreuzbalkenrührer ausgerüstet und durch Spülen mit Stickstoff, Auskochen mit einer Lösung von sec-Butyllithium und 1,1-Diphenylethylen (Molverhältnis 1:1) in Cyclohexan und Trocknen vorbereitet war hergestellt.

20

Dazu wurden jeweils 22,8 l Cyclohexan eingefüllt und die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen an Initiator, Tetrahydrofuran und Monomeren zugesetzt. Angegeben ist auch die Polymerisationsdauer, Anfangs- und Endtemperatur, wobei die Monomerzulaufszeit stets
25 klein gegenüber der Polymerisationszeit war.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde je nach Bedarf durch Heizung oder Kühlung des Reaktormantels gesteuert. Nach Umsetzungsende (Verbrauch der Monomeren) wurde gegebenenfalls mit
30 dem jeweils angegebenen Kopplungsmittel bis zur Farblosigkeit umgesetzt (titriert) und mit einem 1,5-fachen Überschuß an Ameisensäure sauer gestellt. Die erhaltenen Lösungen wurden unmittelbar, ohne Zusatz von Stabilisatoren oder andere Weiterverarbeitungsschritte verwendet.

35

B) Hydrierung

Zu 250 ml einer 1,136 gew.-%igen Lösung von Nickelacetylacetonat in Toluol werden bei Zimmertemperatur 50 ml einer 20 %igen Lösung
40 von Aluminiumtriisobutyl in Hexan gegeben, sodaß das Gewichtsverhältnis von Nickelacetylacetonat zu Triisobutylaluminium im Bereich von 1:4 liegt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird die frische Katalysatorlösung zu 13,3 kg einer 15 gew.-%igen Polymerlösung gegeben und mit 15 bar Wasserstoff beaufschlagt. Unter Rühren wird der Kesselinhalt auf 120°C aufgeheizt.
45 Nach 8 Stunden ist ein Hydriergrad von 95 % erreicht, nach 16 Stunden von 98 %. Der Hydriergrad wird durch Wijs-Titration einer

Probe der hydrierten im Verhältnis zur unhydrierten Lösung ermittelt. Nach Beendigung der Hydrierung wird zu der schwarzen Lösung bei 70°C ein Gemisch aus 12 ml Wasserstoffperoxid, 2,5 ml Ameisensäure und 50 ml Wasser gegeben. Der Kesselinhalt wird sofort nach Zugabe farblos. Die Lösung wird auf einem Entgasungsextruder vom Lösungsmittel befreit und granuliert.

Für die mechanischen Messungen wurden 2 mm dicke Platten gepreßt (200°C, 3 min) und Normprüfkörper ausgestanzt.

Tabelle 1:

Polymerisation und Analytik linearer S-SB-S-Blockcopolymerer bzw. (Beispiele 3 und 6) Sternblockcopolymerer [S-(S/B)]X

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
s-BuLi [mmol]	87,3	174,6	261,9	87,3	174,6	261,9
Styrol 1 [g]	1048	2096	2096	1048	2096	2096
T _A /T _E [°C]	40/70	30/75	30/75	40/75	30/75	30/75
Zeit [min]	30	25	20	15	12	10
K-Salz [mmol]	4,37	4,37	4,37	-	-	-
Li:K-Verhältnis	20:1	20:1	20:1			
Butadien 1 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
Styrol 2 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
T _A /T _E [°C]	52/75	52/75	52/75	50/75	50/77	52/78
Zeit [min]	13	10	10	12	10	10
Butadien 2 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
Styrol 3 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
T _A /T _E [°C]	55/76	50/71	50/72	50/72	50/73	50/74
Zeit [min]	13	10	10	13	11	11
Butadien 3 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
Styrol 4 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
T _A /T _E [°C]	54/75	50/70	50/71	52/74	50/73	50/73
Zeit [min]	17	14	12	15	13	12
Styrol 5 [g]	1148	-	-	1148	-	-
T _A /T _E [°C]	70/72	-	-	70/72	-	-
Zeit [min]	40	-	-	20	-	-
Kopplungsmittel		6,46 ^{a)}	21,34 ^{b)}		6,46 ^{a)}	21,34 ^{b)}
M _n [g/mol·10 ⁻³]	130	121	90	116	105	85
M _p [g/mol·10 ⁻³]	150	151	-	158	157	-
M _w [g/mol·10 ⁻³]	166	150	175	180	166	177

Fortsetzung Tabelle 1:

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
5 T _g [°C] c)	-45/0	-45/0	-45/0	-32/-	-32/-	-32/-
vor Hydrierung	50/90	50/90	50/90	2 50/90	2 50/90	2 50/90
T _g [°C] c)	-17/-	-17/-	-17/-7	-36/-	-36/-	-36/-
nach Hydrierung	7 -	7 -	-	11 50/90	11 50/90	11 50/90
10 Schmelzpeak PE	56 hoch	56 hoch	56 hoch	100 nie- drig	100 nie- drig	100 nie- drig

a) Ethylformiat; b) Edenol B 316 (Henkel)

- 15 c) es handelt sich um 2 jeweils über den angegebenen Bereich verlaufende Glasübergangsstufen, die vermutlich den chemisch unterschiedlichen Polymerbezirken zugeordnet werden können.

Tabelle 2:

- 20 Mechanische Eigenschaften (alle Werte in [N/mm²])

Beispiel	1	2	3	4	5	6
vor der Hydrierung						
25 Streckspannung	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3
Bruchspannung	21,4	20,1	18,3	20,5	19,2	18,0
Bruchdehnung (%)	801	875	828	850	895	862
Spannung 200%	2,9	2,6	2,5	2,7	2,5	2,4
Spannung 400%	6,4	5,4	5,1	5,6	5,2	5,0
30 Spannung 600%	11,4	9,6	9,3	10,2	9,4	9,2
nach der Hydrierung						
Streckspannung	5,0	4,9	4,7	1,6	1,5	1,5
Reißspannung	31,0	29,8	28,1	32,3	31,0	29,6
35 Reißdehnung (%)	352	381	363	590	615	595
Spannung 200 %	17,5	16,9	16,5	6,5	6,2	6,0
Spannung 400 %	-	-	-	15,9	15,2	14,8
Spannung 600 %	-	-	-	-	30,2	-

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische elastomere Formmasse auf der Grundlage eines
5 kautschukelastischen Blockcopolymerisats, die durch Hydrie-
rung eines Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats aus mindestens
einem, einpolymerisierte Einheiten des Styrols aufweisenden,
eine Hartphase bildenden Block A und mindestens einem, ein-
polymerisierte Einheiten sowohl des Styrols wie des Butadiens
10 aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Block
(B/S) erhalten worden ist, wobei die Glasstemperatur T_g des
Blocks A des Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats über 25°C
und die seines Blocks (B/S) unter 25°C lag und das Phasen-
volumen-Verhältnis von Block A zu Block B/S so gewählt worden
15 war, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Block-
copolymerisat 1 bis 40 Volumen-% und der Gewichtsanteil des
Diens weniger als 50 Gew.% betrug.
2. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines
20 Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats, dessen Block A eine
Glasstemperatur T_g über 50°C und dessen Block (B/S) eine Glas-
temperatur T_g unter 5°C aufgewiesen hat.
3. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
25 α -Methylstyrol, Vinyltoluol oder Diphenylethylen anstelle von
Styrol und/oder Isopren anstelle von Butadien verwendet wor-
den sind.
4. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
30 weitere Weichphase ein nicht hydriertes kautschukelastisches
Styrol-Butadien-Copolymerisat in untergeordneter Menge vor-
handen ist.
5. Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als
35 Weichphase ein Copolymerisat mit statistischer Verteilung der
Comonomeren in mindestens einem Block hydriert worden ist.
6. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein
40 Blockpolymerisat hydriert worden ist, wie es durch anionische
Polymerisation erhalten wird, wenn mindestens die Polymeri-
sation des weichen Blocks (B/S) in Gegenwart eines polaren
Cosolvens vorgenommen worden ist.
7. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein
45 Blockcopolymerisat mit mehreren Blöcke (B/S) mit unterschied-
licher Molmasse je Molekül hydriert worden ist.

8. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Blockcopolymerisat mit mehreren Blöcken A mit unterschiedlicher Molmasse je Molekül hydriert worden ist.

5 9. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines Blockcopolymerisats, dargestellt durch eine oder mehrere der allgemeinen Formeln (1) bis (11)

$$(1) \quad (A-(B/S))_n;$$

10

$$(2) \quad (A-(B/S))_{n-A};$$

$$(3) \quad (B/S)-(A-(B/S))_n;$$

15

$$(4) \quad X-[(A-(B/S))_n]_{m+1};$$

$$(5) \quad X-[(B/S-S)_n]_{m+1};$$

$$(6) \quad X-[(S-(B/S))_{n-S}]_{m+1};$$

20

$$(7) \quad X-[(B/S-S)_n-(B/S)]_{m+1};$$

$$(8) \quad Y-[(S-(B/S))_n]_{m+1};$$

25

$$(9) \quad Y-[(B/S-S)_n]_{m+1};$$

$$(10) \quad Y-[(S-(B/S))_{n-S}]_{m+1};$$

$$(11) \quad Y-[(B/S-S)_n-(B/S)]_{m+1};$$

30

wobei S für Styrol und B/S für den statistisch aus Butadien und Styrol aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionellen Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 be-

35

10. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines Blockcopolymerisats mit einem den allgemeinen Formeln $S-B/S-S$, $X-[(B/S-S)_2]$ und/oder $Y-[B/S-S]_2$ entsprechenden Block.

40

11. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines Blockcopolymerisats mit einer in Blöcke

$$(12) \quad (B/S)_a-(B/S)_b;$$

45

$$(13) \quad (B/S)_a-(B/S)_b-(E/S)_a;$$

$$(14) \quad (B/S)_a-(B/S)_b-(E/S)_c;$$

unterteilten Weichphase, wobei a, b, c... jeweils verschieden zusammengesetzte Blöcke bedeutet, deren Styrol/Butadien-Verhältnis unterschiedlich sein oder sich innerhalb eines Blocks ändern, insbesondere zunehmen kann, wobei für drei unterschiedliche Teilblöcke $(B/S)_a$, $(B/S)_b$ und $(B/S)_c$ gilt:

5 $(S:B)_a < (S:B)_b < (S:B)_c$.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/04905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F297/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 20 952 A (BASF AG) 21 December 1995	1
A	H. MARK ET AL.: "Encyclopedia of polymer science & eng., vol.7, Ed. 2" 1987, JOHN WILEY & SONS, NEW-YORK US XP002047487 see page 807 - page 817	1
L	DE 196 15 533 A (BASF AG.) 23 October 1997	1
A	R. FAYT ET AL.: "Stability of co-continuous phase morphologies in emulsified polyethylene-polystyrene blends" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE & ENG., vol. 68, 1993, pages 178-179, XP002047486	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 1997

Date of mailing of the international search report

09/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/04905

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 512 530 A (PHILLIPS PETROLEUM CO.) 11 November 1992	1
A	US 4 122 134 A (T. MIKI ET AL.) 24 October 1978 cited in the application	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No

PCT/EP 97/04905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4420952 A	21-12-95	CA 2193264 A WO 9535335 A EP 0766706 A	28-12-95 28-12-95 09-04-97
DE 19615533 A	23-10-97	WO 9740079 A	30-10-97
EP 512530 A	11-11-92	US 5256736 A AT 139788 T CA 2060020 A,C DE 69211767 D DE 69211767 T ES 2089282 T JP 5155951 A MX 9201656 A	26-10-93 15-07-96 09-11-92 01-08-96 07-11-96 01-10-96 22-06-93 01-11-92
US 4122134 A	24-10-78	JP 1156400 C JP 50110484 A JP 57049567 B JP 50157492 A BE 825431 A CA 1050191 A DE 2505809 A FR 2260592 A GB 1493675 A NL 7501642 A,B	15-07-83 30-08-75 22-10-82 19-12-75 29-05-75 06-03-79 28-08-75 05-09-75 30-11-77 15-08-75

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/04905

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F297/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 20 952 A (BASF AG) 21.Dezember 1995 ---	1
A	H. MARK ET AL.: "Encyclopedia of polymer science & eng., vol.7, Ed. 2" 1987, JOHN WILEY & SONS, NEW-YORK US XP002047487 siehe Seite 807 - Seite 817 ---	1
L	DE 196 15 533 A (BASF AG.) 23.Oktober 1997 ---	1
A	R. FAYT ET AL.: "Stability of co-continuous phase morphologies in emulsified polyethylene-polystyrene blends" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE & ENG., Bd. 68, 1993, Seiten 178-179, XP002047486 ---	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. November 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/12/1997

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04905

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
A	EP 0 512 530 A (PHILLIPS PETROLEUM CO.) 11.November 1992	1
A	US 4 122 134 A (T. MIKI ET AL.) 24.Oktober 1978 in der Anmeldung erwähnt	1

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

II Aktenzeichen

PCT/EP 97/04905

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4420952 A	21-12-95	CA 2193264 A WO 9535335 A EP 0766706 A	28-12-95 28-12-95 09-04-97
DE 19615533 A	23-10-97	WO 9740079 A	30-10-97
EP 512530 A	11-11-92	US 5256736 A AT 139788 T CA 2060020 A,C DE 69211767 D DE 69211767 T ES 2089282 T JP 5155951 A MX 9201656 A	26-10-93 15-07-96 09-11-92 01-08-96 07-11-96 01-10-96 22-06-93 01-11-92
US 4122134 A	24-10-78	JP 1156400 C JP 50110484 A JP 57049567 B JP 50157492 A BE 825431 A CA 1050191 A DE 2505809 A FR 2260592 A GB 1493675 A NL 7501642 A,B	15-07-83 30-08-75 22-10-82 19-12-75 29-05-75 06-03-79 28-08-75 05-09-75 30-11-77 15-08-75

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.